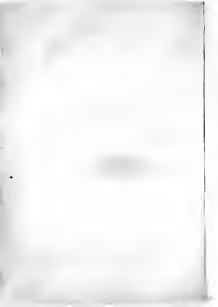
ANALISI DELL'ACQUA MINERALE DEL RIO DI CHITIGNANO FATTA DAL...

Carlo Calamandrei

L'Acqua minerale conosciuta col nome di acqua del Rio di Chitignano sgorga da due piccole fonti distanti una dall'altra circa un braccio e mezzo, e sicuramente biforcazioni di un solo filo di vena, dalle scissure di un masso di pietra morta sul Torrente Rassina a mezzo braccio di altezza sopra la parte più alta del greto di detto torrente, presso che alle falde della montagna dell'Alvernia, ed alle radici di un monte secondario denominato Cerreta di proprietà del Sig. Conte Ubertino Ubertini, nella già Contea di Chitignano, situato nel mezzo tra i due torrenti Rassina e Rio. L'esposizione di questa sorgente è a ponente del nominato monte secondario, ed abbenchè acqua del Rio si denomini non coll'acqua del Rio ma con quella della Rassina si unisce e si confonde nell'estate dopo breve spazio di suolo percorso, e colla medesima affatto si mescola nell'inverno prima di escire dalla sorgente, allorchè per le acque che precipitose vengono dall'Alvernia, la

Rassina si gonfia, e sale col suo livello fino sopra alla sorgente medesima, talchè nell'inverno quest'acqua minerale perde il gran credito che ha nel solleone, credito che in quella stagione vi attira, non solo dai paesi limitrofi, ma ancora da qualcuno dei più lontani della Toscana, le persone di qualunque ceto per curarsi dalle loro infermità, ad onta dell'incomodo per mancanza di strade, e per mancanza di locali adattati, prossimi alla sorgente, e che senza un grave dispendio non potrebbero esservi costruiti.

Il meritiss.° Sig. Dott. Luigi Bruker Pr. di Medic. a Bibbiena, risoluto di esaminare quell'acqua minerale, ne incominciò una rigorosa analisi chimica nell'Agosto 1806, che non potè poi condurre al termine per diverse altre occupazioni che dall'intrapreso lavoro lo distolsero. Di tutto ciò che egli aveva fatto ne distese una chiara relazione, che manoscritta ebbe la compiacenza di trasmettermi, e dalla quale si rileva che a ciò fare lo spinse, non solo il desiderio di sapere precisamente quel che di medicinale conteneva quell'acqua, tanto accreditata in quella Provincia, come ancora la discrepanza che egli trovava in diverse relazioni, più o meno imperfette, che in diversi tempi ne erano state fatte. Ed infatti quella fatta e pubblicata in Firenze per i torchi del Gai dal Conte Pier Francesco Ubertini nel 1666 col titolo di = *Relatione dell'acqua minerale o Vitriolata e delle sue rare qualità conditioni e virtù ritrovata l'Anno 1638 nella Contea* ec.= la caratterizza per un'acqua marziale, ma

in cui il ferro è tenuto disciolto dall'acido solforico, poichè (riportando le sue parole) ei dice che „ *si tiene* „ *per certo per diligenze et esperienze fatte e per li* „ *suddetti segni li quali si manifestano fino ad ora alli* „ *sensi esterni che la sua miniera sia di vitriuolo, non* „ *solo per l'Acidia che al gusto si rappresenta con* „ *l'altre qualità, ma anco perchè la terra nel proprio* „ *luogo è alquanto turchina, e dove passa la detta* „ *acqua tinge la terra e fassi di colore rosso et anco* „ *perchè dall'effetti et esperienze fatte si raccoglie che* „ *ha tutte le virtù attribuite da Dioscoride, dal Mat-* „ *tiolo, da Galeno e da altri Autori al Vitriuolo, e per* „ *conseguenza alle materie dalle quali esso vien ge-* „ *nerato, che sono zolfo, ferro e rame, e secondo alcuni* „ *anche l'allume e nitro, sì come referisce il Mattiolo* „ *et altri ec.* „

Le tavole sinottiche di Floriano Caldani nella Traduzione degli Elementi di chimica di Chaptal, secondo l'analisi fatta da Hoefer, la danno per un acqua Epatica, carica di idrogene solforato e contenente dei carbonati e dei solfati, nulla accennando di marziale. Altre memorie manoscritte la caratterizzano per acidula, alcalina, marziale, zulfurea, talchè nessuno dei di loro autori combina col sentimento degli altri.

Tutti convengono nelle qualità medicinali, amministrata per uso interno. Volendo servirsene anche per uso di bagni non potrebbe essere adattata per non essere termale. Dovendola scaldare perderebbe

molte delle sue proprietà, perdendo alcune delle materie fisse e volatili che la costituiscono minerale.

Le malattie per le quali si adopra in bevanda sono generalmente tutti gli infarcimenti abdominali, i mali delle vie orinarie, la debolezza di stomaco con disappetenza, le idropisie incipienti, e i gastricismi. All'epoca che il Coote Pier Fraocesco Ubertini pubblicò la citata relazioue era quest'acqua tenuta in credito per molte malattie anche inveterate ed inclusive per la gotta, ma più generalmente per le renelle e per i calcoli, come rilevasi dagli attestati di quelli che l'avevano usata, stampati in seguito della relazione medesima. Che poi il credito che aveva quest'acqua fosse graode, dedurre si può dalle ampollose parole dell'editore Gio. Batt. Gai che nella dedica della sua ristampa che fa al Padre D. Angelo Maria dei Medici Montolivetano dice „ *La mia Officina affettando le mani di un Briareo (ancorchè io „ mi sia meno di un Pigmeo) non può contenere le acque maravigliose che sgorgando fino dai monti della „famosa Contea di Chitignono non inondino ad irrigare per pubblico benefizio la terra tutta. Ogni fonte „ appena nato bambino scorre con lubrico piè di Christallo senz'altra guida che della natura inerrante al „ Mare suo cuno di margherite ingemmata : E la sorgente di quest'acqua salutare nell'irrigare la seconda „ volta le carte sen viene a ritrovare quasi un mare di „ merito in voi Padre Reverendissimo di tutte le virtù „ ingemmato, e la sua medica virtù ad un Prelato dei „ Medici virtuosissimo si consacra.* „

Da Illustre Personaggio [1] amante delle Scienze, incaricato io a fare di quest'acque una nuova analisi per determinare non solo le sostanze che in essa si trovano e disciolte ed unite al punto da costituirla per un'acqua minerale, come ancora per stabilirne con tutto il rigore ed esattezza della moderna Chimica, di ciascheduna le dosi, credei di una necessità assoluta il portarmi nel mese di Agosto, che è il tempo nel quale gode quest'acqua del maggior credito, munito dei reagenti necessarii, alla sorgente medesima, per fare le mie indagini su tutto ciò che poteva esservi di volatile, e che era annunziato nelle anzidette relazioni, e per potere osservare e tener conto di tutto ciò che dalla medesima si deposita appena escita dalla sorgente, o che si precipita, dopo raccolta, al fondo dei vasi destinati per conservarla, o si abbandona alla superficie della medesima, perduta qualche sostanza volatile che ne fosse il dissolvente. Mi feci in primo dall'esaminare le di lei qualità fisiche e la trovai limpida, incolora, inodora, e se un olfatto squisito vuole attribuirli un odore, è questi leggerissimo quello dell'Acido Carbonico ferruginoso.

Il suo peso specifico paragonato a quello dell'acqua stillata per mezzo del pesa sali segnava soltanto un quarto di grado. Il suo sapore era acidetto che accennava di contenere qualche cosa di marziale, o come suol dirsi aveva il sapore dell'inchiostro molto diluto.

[1] Il Sig. Conte di Saint Leu.

Raccoltane in un cilindro dalla fonte, ed immersovi nell'istante un termometro colla scala di Reaumur che nelle ore prime della mattina segnava la temperatura a 16° vi restò allora stazionario ai medesimi gradi 16, che con mia sorpresa trovai cangiato sul mezzo del giorno, ed allorchè la temperatura atmosferica lo aveva fatto salire fino ai diciotto, immerso in nuova acqua attinta allora dalla sorgente, calò nell'istante fino ai 13 gradi.

La proprietà di emanare un gas volatile, che il suo sapore acidetto dava iudizio che fosse gas acido carbonico, venendone dall'odore escluso l'idrogene solforato, come nelle citate relazioni si annunziava, mi fece decidere a cominciare di qui la mia analisi. Immersavi dunque della carta tinta con laccamuffa, questa mi divenne rossa e nel rasciugarsi tornò al suo colore primitivo; infusovi un acido concentrato si svilupparono molte bolle aeree; unitavi a gocce a gocce dell'acqua di calce si formò un precipitato bianco che gradatamente sparì tornando l'acqua limpida come prima, e che non cessò di sparire fintanto che non vi fù affusa molta della detta acqua di calce. Questo precipitato unito all'acido idroclorico vi si sciolse con effervescenza. Bollitane una quantità in un matraccio per qualche minuto, emanò molto gas, perse la proprietà di cangiare in rosso il color turchino della laccamuffa, ed acquistò l'opposta di cangiare in rosso la tintura di rabarbaro, perse affatto il suo leggiero sapore, e depositò alle pareti del ma-

traccio istesso una sostanza bianco-gialliccia. Ripiena quasi per l'affatto una bottiglia, tappata con un dito agitata per qualche poco, fortemente scuoteodola, e levando nell'istante il dito otturatore, schizzava fuori a fonte sparpagliata una quantità dell'acqua istessa spinta da quel gas che dalla medesima si sprigionava. Facile era dunque raccogliere di questo gas una quantità per provarlo col lume, ed infatti riempitone un cilindro e scosso più volte a bocca rivoltata ed immersa nell'acqua, vi si sprigionò tanto gas, al quale dovè dar luogo l'acqua contenutavi, da potere più volte immergervi un moccolo acceso, che per conferma del non essere detto gas l'idrogene solforato, invece di infiammarsi, spense subito il lume.

Colle citate esperienze tolto ogni dubbio che egli non fosse l'acido carbonico in prima sospettato, conveniva stabilirne sul posto la dose contenutavi, attesa l'impossibilità di conservarlo tutto in quelle bottiglie, nelle quali mi proponevo di trasportar meco una quantità di quell'acqua minerale. A tale effetto riempii della medesima quasi per l'affatto un matraccio di cui conoscevo la capacità, vi adattai subito al sughero forato che lo tappava un tubo ricurvo che feci pescare nell'acqua minerale, per mancanza del bagno a Mercurio difficilmente trasportabile in quel posto, sotto una campana graduata ripiena dell'acqua medesima, e collocatolo sul fuoco lo portai leggermente all'ebullizione per sviluppare col calore

tutto il gas acido carbonico. Ottenuto così l'intento potei assicurarmi che quell'acqua minerale appena escita dalla sorgente conteneva in se condensato, e sempre tendente a svilupparsi, tanto gas acido carbonico da eguagliare i tre quarti del di lei volume, che questo acido carbonico era il dissolvente di diverse altre sostanze, poichè in proporzione che per mezzo del calore egli si sviluppava dall'acqua, quelle si depositavano alle pareti del vaso nel quale si faceva l'ebullizione e divenivano insolubili nell'acqua, e che la nominata acqua minerale, perduto e l'acido carbonico e tutte le sostanze depositate, non diveniva per anche acqua pura, ma conteneva in se disciolti non dei solfati, non lo zolfo, non il rame, e suoi sali, come opinò l'autore della prima notica relazione, perchè gli adattati reagenti non gli annunziavano, ma qualche alcali e idroclorato, poichè avverdiva la tintura sensibilissima di petali di malve rose rosse ed arrossiva la tintura di rabarbaro, e poichè formava un leggiero precipitato bianco col nitrato d'argento, anche dopo saturato l'alcali coll'acido nitrico.

Che l'acqua non conteneva idrogeno solforato, zolfo, solfati e rame, o sali del medesimo, lo fece vedere l'analisi, perchè tanto prima di esser bollita, quanto nell'ebullizione, non sviluppò un gas infiammabile, non macchiò le lamine d'argento immersevi, non formò orpimento colla soluzione d'arsenico, non precipitò in bigio nero la soluzione di acetato di piombo, non formò alcun precipitato colle soluzioni

dei sali baritici e coll'acqua di barite, non cangiò nè in turchino nè in ceruleo coll'ammoniaca, nè depositò il rame sulle lamine di ferro immersevi.

Assicurato di questo passai ad esplorarla con altri reagenti; ne trattai dunque diverse porzioni separatamente

1.° Coll'ossalato di ammoniaca, che formò un abbondante precipitato bianco.

2.° Coll'acetato di piombo disciolto in acqua, che fece un abbondante precipitato bianco.

3.° Nuovamente col nitrato d'argento che fece ancor esso un abbondante precipitato bianco, ma altra porzione saturata prima con acido nitrico non fece col nitrato d'argento altro che un leggiero precipitato bianco insolubile nell'acido nitrico, ma che l'ammoniaca subito ridisciolse.

4.° Coll'idrocianato di ammoniaca e di ferro che cangiò in color verde ceruleo.

5.° Coll'idrocianato ferruginoso di potassa ed altra porzione coll'idrocianato ferruginoso di calce che cangiarono in color ceruleo.

6.° Colla soluzione di concino che fece un precipitato bigio nero.

7.° Coll'ammoniaca caustica che la fece inalbare.

Ne esposi frattanto una quantità in vaso aperto all'aria che non tardò a ricuoprirsi di una pellicola bianca.

Il deposito rimasto aderente alle pareti del matraccio che era di color giallo chiaro lo sciolsi con

poca quantità di acido idroclorico, e quindi saggiato nuovamente con i suddetti idrociaпati, ne ebbi un bellissimo precipitato azzurro.

Accertato che l'acqua conteneva un alcali minerale, probabilmente allo stato di carbonato, qualche idroclorato, qualche carbonato insolubile e del ferro, probabilmente ancor esso allo stato di carbonato, e non sicuramente a quello di solfato, primo perchè nessun solfato vi si conteneva ed in secondo luogo perchè i resultamenti ottenuti dai nominati idrociaпati e dalla soluzione di concino non si ottenevano più dopo sviluppato tutto l'acido carbonico per mezzo dell'ebullizione, e si ottenevano più vistosamente dal deposito formato alle pareti interne del matraccio, sciolto detto deposito nell'acido idroclorico, ed accertato che niente altro di volatile vi era che potesse sfuggire all'azione del calore, lasciai svolgere tutto l'acido carbonico libero ad una quantità di detta acqua, e quindi ne evaporai 25 libbre fino a secchezza, prima in vaso di rame bene stagnato poi in una cassula di porcellana, e quindi in una piccola cassula d'argento, per ottenere una perfetta essiccazione del deposito che mi proponevo raccorre, per esaminare in seguito tutte le parti solubili ed insolubili che vi si ritrovavano, e per stabilire di ciascheduna la precisa quantità in peso per mezzo di bilance sensibilissime alle più piccole frazioni del grano.

Questa evaporazione di ℔ 25 di detta acqua mi somministrò un residuo pulverulento molto sottile

di un colore giallo-rossiccio chiaro, leggiero respettivamente al volume, e che pesato con tutta l'esattezza, era sette danari e diciotto grani, ossiano grani 186, che trasportai meco unitamente ad una quantità di bottiglie ripiene alla sorgente, e subito ben tappate per rifare non solo l'analisi dell'acqua dopo un lasso di tempo, come ancora per agire come ho detto sopra le raccolte materie fisse.

Senza stare a ripetere il metodo tenuto nella nuova analisi dell'acqua, dirò soltanto che ella mi ha corrisposto precisamente in tutto quel che poteva corrispondere alla prima analisi fatta alla sorgente, talchè noterò soltanto in seguito quello che ho fatto sulle materie fisse per determinarne di ciascheduna il peso.

Analisi delle materie fisse ottenute per mezzo della evaporazione da ℔ 25 Acqua minerale del Rio di Chitignano.

La mia prima operazione che ho eseguita sui grani 186 delle nominate materie fisse è stata di dividere queste in tre parti, cioè

1.° In materie solubili nell'acqua.
2.° In materie solubili nell'alcool.
3.° In materie insolubili nell'acqua e nell'alcool.

A tale effetto ho bollito per pochi minuti tutta la quantità di grani 186 residuo dell'evaporazione suddetta, in otto volte il suo peso di acqua stillata, e gettato tutto sopra un filtro, vi ho riaffusa nuova acqua per lavare ciò che sul filtro era rimasto, ed ho ottenuto così la sostanza insolubile sul filtro istesso che

seccata e pesata ho trovato essere grani 175. Ho evaporato fino a secchezza il liquore che era passato a traverso al filtro ed ho avuto un residuo di 11 grani. Ho trattato a più riprese questi undici grani con alcool concentratissimo, che filtrato mi ha lasciato sul filtro la parte insolubile nell'alcool nel peso di 9 grani. Evaporato l'alcool ho avuto da questa evaporazione un residuo del peso di due grani che sciolto nell'acqua non ha avverdito la tintura rossa di petali di malve rose, non ha cangiato in rosso quella di curcuma nè quella di rabarbaro, ma col nitrato d'argento ha fatto un leggiero precipitato bianco, che trattato con acido nitrico non vi si è disciolto, che si è sciolto subito nell'ammoniaca caustica, e che coll'acido ossalico non ha fatto precipitato bianco; di modo che conchiudo che questi due grani di materia estratta dalle ℔ 25 acqua di Chitignano solubile nell'acqua e nell'alcool è un idroclorato, che questo idroclorato è il sale marino o cloruro di sodio sciolto nell'acqua stillata aggiuntavi, e però nuovamente ridotto allo stato nel quale esiste nell'acqua minerale, cioè a quello di idroclorato.

Determinata la qualità e quantità della materia solubile nell'acqua e nell'alcool, son passato ad esaminare quella solubile soltanto nell'acqua che come dissi era in peso di 9 grani. Questa dunque saggiata con un acido fa effervescenza sviluppando molto acido carbonico; avverdisce molto la tintura di petali di malve rose, cangia in rosso vinato quella di curcuma; una sua soluzione nell'acqua stillata non

fà coll'idroclorato di platino alcun precipitato; forma un abbondante precipitato bianco col nitrato d'argento, tutto però solubile nell'acido nitrico e che saturata prima con detto acido, e quindi trattata col nitrato d'argento, non toglie punto la trasparenza alla soluzione medesima, talchè concludo che questa sia quell'alcali minerale sospettato in principio allo stato di carbonato, e siano tutti 19 gr. solo carbonato di soda.

Ciò fatto restava ad esaminare la quantità maggiore della sopra nominata sostanza, cioè tutto ciò che avevo trovato insolubile e nell'acqua e nell'alcool del peso di grani 175. Messa questa in un eccesso di acido idroclorico debole ha sviluppato molto acido carbonico, vi si è sciolto non in totalità affatto, ma filtrata ha lasciato soltanto sul filtro due grani di sostanza che originariamente proveniva da materie vegetabili ed era disciolta nell'acqua minerale e per qualche alterazione ricevuta si era resa insolubile. Il liquore filtrato, quindi reso acidissimo, poi trattato con un eccesso di ammoniaca caustica ha depositato l'ossido di ferro allo stato di protossido, che separato dal liquore ammoniacale per mezzo di nuova filtrazione, lavato e seccato pesava grani 43. Per determinare quanto poteva, pesare questo ferro allo stato di carbonato presi della finissima limatura di ferro che tenni per qualche giorno in contatto con dell'acqua stillata acidulata dall'acido carbonico, che a bella posta feci svolgere dal carbonato di calce per mezzo dell'acido solforico, e fatto depositare il carbonato di ferro per

mezzo dell'ebullizione in modo da averne 24 grani, lo sciolsi coll'acido muriatico debole, resi la soluzione molto acida, e ne precipitai il protossido per mezzo dell'ammoniaca caustica; separato dal liquore ammoniacale, lavato e filtrato trovai che pesava gr. 18 $\frac{1}{2}$ talchè, fatta la proporzione, i grani 43 di protossido ottenuto dall'acqua minerale dovevano essere allo stato di carbonato gr. 67. Il liquore ammoniacale passato dal filtro, trattato col carbonato di soda, mi precipitò tutto il carbonato di calce, che riconobbi essere unito ad una piccolissima quantità di magnesia, che lavato ed asciotto pesava 106 grani.

Da quanto ho esposto, e secondo l'analisi da me fatta nel mese di Agosto 1823, concludo che l'acqua del Rio di Chitignano è un'acqua acidola marziale che ritiene in se condensato tanto acido carbonico da eguagliare i tre quarti del suo volume, che questo acido carbonico è il dissolvente dei carbonati fissi che vi si conteogono, cioè di quello di calce, di quello di magnesia e di quello di ferro, e che l'acqua stessa, anche privata dell'acido carbonico, contiene disciolti il carbonato di soda, l'idroclorato di soda e la materia estrattiva, e che tutte queste materie fisse vi sono nella proporzione seguente, cioè io libbre 100 di acqua.

Sal marino	gr.	8
Carbonato di Soda	„	36
Sostanza vegetabile	„	8
Carbonato di ferro	„	268
Carbonato di calce con un poco di magnesia	„	424
	gr.	744